

## Multi-stage method for washing-out ammonia from gas, particularly coking oven gas

**Patent number:** DE3306664

**Publication date:** 1984-08-30

**Inventor:** DIEMER PETER DIPL ING DR (DE); WOHNER HANS JUERGEN DIPL ING (DE)

**Applicant:** KRUPP KOPPERS GMBH (DE)

**Classification:**

- **international:** *B01D53/14; B01D53/58; C01C1/12; B01D53/14; B01D53/54; C01C1/00;* (IPC1-7): B01D53/14; C01C1/10; C10K1/10

- **european:** B01D53/14; B01D53/14B; B01D53/58; C01C1/12

**Application number:** DE19833306664 19830225

**Priority number(s):** DE19833306664 19830225

**Also published as:**



US4559210 (A1)



FR2541589 (A1)



BE898848 (A)

[Report a data error here](#)

Abstract not available for DE3306664

Abstract of corresponding document: **US4559210**

In a multi-stage washing process for the removal of ammonia from coking oven gas, a portion of waste water, produced during the separation of ammonia from ammonia-containing water in an ammonia still, is supplied to an ammonia water at the final stage of washing, at which ammonia is washed out from gas with ammonia-free water.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

(12) **Offenlegungsschrift**  
(11) **DE 3306664 A1**

(51) Int. Cl. 3:  
**B01D 53/14**  
C 10 K 1/10  
C 01 C 1/10

(21) Aktenzeichen: P 33 06 664.7  
(22) Anmeldetag: 25. 2. 83  
(43) Offenlegungstag: 30. 8. 84

) Anmelder:  
Krupp-Koppers GmbH, 4300 Essen, DE

(72) Erfinder:  
Diemer, Peter, Dipl.-Ing.Dr.; Wohner, Hans Jürgen,  
Dipl.-Ing., 4300 Essen, DE

Behördeneigentum

) Zwei- oder mehrstufiges Verfahren zur Auswaschung von Ammoniak aus Gasen, insbesondere aus Koksofengas

Zwei- oder mehrstufiges Verfahren zur Auswaschung von Ammoniak aus Gasen, insbesondere aus Koksofengas.  
Bei diesem Verfahren wird als Waschmedium für die letzte Waschstufe ein Teilstrom des aus dem Ammoniakabtreiber ablaufenden Abwassers verwendet. Das in diesem Teilstrom noch vorhandene freie Ammoniak wird dabei zunächst durch Zugabe von Säure neutralisiert und erst daran anschließend erfolgt dessen Wiedereinleitung in den Ammoniakwascher. Das bei der Neutralisation gebildete Ammoniumsalz wird später im Ammoniakabtreiber wieder zersetzt.

- 9 -  
24.2.1983  
N 4890/7cPatentansprüche:

- 1.) zwei- oder mehrstufiges Verfahren zur Auswaschung von Ammoniak aus Gasen, insbesondere aus Koksofengas, bei dem die Auswaschung in der ersten oder den ersten Waschstufen mit angereichertem Ammoniakwasser und in einer weiteren Waschstufe mit ammoniakfreiem Wasser erfolgt, dadurch gekennzeichnet, daß für diese zuletzt genannte Waschstufe ein Teilstrom des aus dem Ammoniakabtrieber ablaufenden Abwassers verwendet wird, wobei das in diesem Teilstrom noch vorhandene freie Ammoniak vor der Wiederaufgabe auf den Ammoniakwascher durch Zugabe von Säure neutralisiert und das dabei gebildete Ammoniumsalz im Ammoniakabtrieber zersetzt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß pro 1000 m<sup>3</sup> Gas 0,2 bis 0,6 m<sup>3</sup> neutralisiertes Abwasser auf den Ammoniakwascher aufgegeben werden.
3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß das im Abwasserteilstrom, der zum Ammoniakwascher zurückgeführt wird, vorhandene freie Ammoniak durch Zugabe von Schwefelsäure neutralisiert wird.
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Zersetzung des bei der Neutralisation gebildeten Ammoniumsalzes durch Natronlauge erfolgt.

./.

3306664

- 10 -

24.2.1983  
N 4890/7c

- 2 -

5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Zugabe der Natronlauge direkt auf den Ammoniakabtreiber erfolgt.
6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Natronlauge auf den Kopf des Ammoniakwaschers aufgegeben und aus diesem oberhalb der Aufgabestelle für den Teilstrom des aus dem Ammoniakabtreiber ablaufenden Abwassers wieder abgezogen und daran anschließend auf den Ammoniakabtreiber aufgegeben wird.

Essen, den 24. Febr. 1983  
N 4890/7c  
- 3 - Dr. Ha/W.

KRUPP-KOPPERS GMBH, Moltkestraße 29, 4300 Essen

Zwei- oder mehrstufiges Verfahren zur Auswaschung von Ammoniak aus Gasen, insbesondere aus Koksofengas.

Die Erfindung betrifft ein zwei- oder mehrstufiges Verfahren zur Auswaschung von Ammoniak aus Gasen, insbesondere aus Koksofengas, bei dem die Auswaschung in der ersten oder den ersten Waschstufen mit angereichertem Ammoniakwasser und in einer weiteren Waschstufe mit ammoniakfreiem Wasser erfolgt.

Beim sogenannten indirekten Verfahren zur Ammoniakgewinnung aus Koksofengas ist es allgemein bekannt und üblich, das im Gas im Anschluß an die Gaskühlung noch enthaltene Ammoniak in einem zwei- oder mehrstufigen Verfahren auszuwaschen, wobei in der ersten oder den ersten Verfahrensstufen mit angereichertem Ammoniakwasser als Waschmedium gearbeitet wird. Das hierbei verwendete angereicherte Ammoniakwasser kann dabei entweder aus einer nachgeschalteten Waschstufe stammen, oder man verwendet hierfür von Teer befreites ammoniakhaltiges Vorlagen- oder Kühlerkondensat. In der daran anschließenden Waschstufe wird dann der Rest des Ammoniaks mit ammoniakfreiem Wasser bis auf einen Restgehalt von ca. 2 g NH<sub>3</sub>/100 m<sup>3</sup> Gas ausgewaschen. Für diese letzte Waschstufe wurde hierbei bisher zweckmäßigerweise entwärtetes Frischwasser verwendet, bei dem durch Behandlung in einer Ionenaustauscheranlage die als Härtebildner fungierenden Calcium- und Magnesiumionen durch Natriumionen ersetzt wurden.

./. .

~~-2-~~24.2.1983  
N 4890/7c

- 4 -

Es liegt jedoch auf der Hand, daß diese Art der Aufbereitung des enthärteten Frischwassers relativ hohe Anlage- und Betriebskosten verursacht.

In der DE-PS 855 452 ist deshalb bereits ein Verfahren der genannten Art zur Auswaschung von Ammoniak aus Koks- ofengas vorgeschlagen worden, bei dem in der letzten Waschstufe nichtenthärtetes Frischwasser verwendet werden soll. Hierbei ist vorgesehen, daß das aus dieser Endstufe abfließende, das restliche Ammoniak enthaltende Waschwasser mit so großer Verweilzeit durch einen Reaktionsraum (Absetzbecken) geleitet wird, daß sich Erdalkalikarbonate ausscheiden und damit wenigstens eine teilweise Enthärtung des Waschwassers erreicht wird. Daran anschließend soll dieses teilenthärtete Waschwasser einer anderweitigen Verwertung, z.B. in einem Kühlwasserkreislauf, zugeführt werden. In der Praxis hat sich dieses Verfahren aber nicht durchsetzen können, was offensichtlich auf verschiedene Gründe zurückzuführen ist. Einerseits dürfte die in der beschriebenen Art und Weise durchgeführte Enthärtung des Waschwassers nur unvollständig sein und verhältnismäßig lange Standzeiten erfordern, wobei die Verwertungsmöglichkeiten für das nur unvollständig enthärtete ammoniakhaltige Wasser beschränkt sein dürften. Andererseits führt das beschriebene Verfahren zwangsläufig zu einer Verringerung der Ammoniakausbeute, da das in der Endstufe aus dem Gas ausgewaschene Ammoniak in diesem Falle mit dem Waschwasser verlorengeht.

Der Erfindung liegt deshalb die Aufgabe zu Grunde, das Verfahren der eingangs genannten Art dahingehend zu verbessern, daß auf die Verwendung von enthärtetem Frisch-

./.

- 3 -  
24.2.1983  
N 4890/7c

- 5 -

wasser in der letzten Waschstufe verzichtet werden kann, ohne daß hierbei ein Verlust des in dieser Waschstufe ausgewaschenen Ammoniaks in Kauf genommen werden muß. Gleichzeitig soll bei diesem verbesserten Verfahren der Wasserbedarf für die Auswaschung des Ammoniaks ebenso wie die Menge des im Anschluß an die Ammoniakabtreibung abzustoßenden Abwassers verringert werden.

Die Erfindung, wie sie in den Ansprüchen gekennzeichnet ist, löst diese Aufgabe dadurch, daß anstelle von entwässerinem Frischwasser ein Teilstrom des aus dem Ammoniakabtreiber ablaufenden Abwassers verwendet wird, wobei das in diesem Teilstrom noch vorhandene freie Ammoniak durch Zugabe von Säure neutralisiert und das dabei gebildete Ammoniumsalz im Ammoniakabtreiber zersetzt wird.

Die Erfindung geht dabei von der Erkenntnis aus, daß das aus dem Ammoniakabtreiber ablaufende Abwasser, welches normalerweise vor seiner Ableitung in einen Vorfluter noch einer biologischen Abwasserreinigung unterworfen wird, die als Härtebildner fungierenden Calcium- und Magnesiumionen nicht enthält. Allerdings weist dieses Abwasser noch einen Gehalt von ca. 100 mg/ltr. freies Ammoniak auf. Da dieses freie Ammoniak im Ammoniakwascher störend wirkt, muß es in geeigneter Weise beseitigt werden. Das erfindungsgemäße Verfahren sieht deshalb vor, daß in dem Abwasserteilstrom, der auf den Ammoniakwascher zurückgepumpt wird, das noch vorhandene freie Ammoniak durch Zugabe von Säure neutralisiert wird, wobei sich die entsprechenden Ammoniumsalze bilden. Hierfür kann vorzugsweise Schwefelsäure verwendet werden. Das bei der Neutralisation des freien Ammoniaks gebildete Ammoniumsalz

./.

-/-  
- 6 -  
24.2.1983  
N 4890/7c

bleibt in dem Abwasserteilstrom gelöst, der auf den Ammoniakwascher zurück gepumpt wird. Eine unerwünschte Anreicherung von Ammoniumsalzen, die durch die Kreislaufführung des Abwassers auftreten könnte, wird dabei durch das erfindungsgemäße Verfahren deshalb vermieden, weil im Ammoniakwascher eine Mischung des aufgegebenen Abwasserteilstromes mit Kondensat aus dem Gas erfolgt und anschließend das im Abwasserteilstrom enthaltene Ammoniumsalz im Ammoniakabtreiber zersetzt wird. Diese Zersetzung erfolgt vorzugsweise durch Natronlauge, die in Form einer wässrigen Lösung zur Anwendung gelangt. Diese Natronlauge-Lösung kann dabei entweder direkt auf den Ammoniakabtreiber aufgegeben werden, oder es erfolgt zunächst deren Aufgabe auf den Kopf des Ammoniakwaschers. Hierbei wird ein zusätzlicher Reinigungseffekt in dem aus dem Ammoniakwascher austretenden Koksofengas erzielt. Infolge des Schwefelwasserstoff- und Kohlendioxidgehaltes des Koks ofengases wird hierbei die zugegebene Natronlauge wenigstens teilweise in Natriumsulfid und Natriumcarbonat umgewandelt. Diese alkalische Lösung wird sodann oberhalb der Aufgabestelle für den Abwasserteilstrom aus dem Ammoniakabtreiber wieder aus dem Ammoniakwascher abgezogen und gelangt erst daran anschließend auf den Ammoniakabtreiber. Die Zugabe der Natronlauge-Lösung muß natürlich in jedem Falle so bemessen werden, daß die zugegebene Menge ausreicht, um im Ammoniakabtreiber das gesamte dort vorliegende gebundene Ammoniak in Freiheit zu setzen. Das heißt, nicht nur das gebundene Ammoniak, welches aus dem Abwasserteilstrom stammt, der auf den Ammoniakwascher zurück gepumpt wird, muß in Freiheit gesetzt werden, sondern auch jenes gebundene Ammoniak, das gegebenenfalls im an gereicherten Ammoniakwasser enthalten ist, das beispielsweise in Form von Vorlage- und Kühlerekondensat auf die erste oder die ersten Waschstufen des Ammoniakwaschera aufgegeben wird.

- 5 -  
- 7 -24.2.1983  
N 4890/7c

Weitere Einzelheiten des erfindungsgemäßen Verfahrens sollen nachfolgend an Hand der in den Abbildungen dargestellten Fließschemata erläutert werden. Hierbei zeigen:

Fig. 1 ein Fließschema des erfindungsgemäßen Verfahrens, bei dem die erforderliche Natronlauge-Lösung direkt auf den Ammoniakabtreiber aufgegeben wird.

und

Fig. 2 ein Fließschema des erfindungsgemäßen Verfahrens, bei dem die erforderliche Natronlauge-Lösung auf den Ammoniakwascher aufgegeben wird.

Die Fließschemata zeigen dabei nur die für die Erläuterung des erfindungsgemäßen Verfahrens unbedingt erforderlichen Anlageteile, während die vor-, zwischen- und nachgeschalteten Einrichtungen der Gaserzeugung bzw. Gasbehandlung nicht dargestellt sind.

Das Fließschema in Fig. 1 dient dabei gleichzeitig der Erläuterung eines Ausführungsbeispiels, bei dem 70 000  $m^3_n$  Koksofengas pro Stunde behandelt werden sollen. Dieses Gas, das nach der entsprechenden Vorkühlung noch einen Ammoniakgehalt von 5,6 g/1000  $m^3_n$  Gas enthält, wird über die Leitung 1 mit einer Temperatur von 26 °C in den Ammoniakwascher 2 eingeleitet. Der Ammoniakwascher 2 kann dabei eine bei der Koksofengasbehandlung bekannte und übliche Konstruktion aufweisen und mit geeigneten Einbauten versehen sein. Im vorliegenden Ausführungsbeispiel handelt es sich um einen zweistufenwascher. In praxi können aber natürlich auch mehr als zwei Waschstufen zur Anwendung gelangen. In der ersten Waschstufe wird hierbei über die

./.

- 6 -

24.2.1983  
N 4890/7c

- 8 -

Leitung 3 angereichertes Ammoniakwasser auf den Ammoniakwascher 2 aufgegeben. Dabei handelt es sich in diesem Falle um Vorlagen- und Kühlerkondensat, das insgesamt 8,75 g/l Ammoniak enthält. In der zweiten und damit letzten Waschstufe werden über die Leitung 4 pro 1000 m<sup>3</sup><sub>n</sub> Gas 0,5 m<sup>3</sup> neutralisiertes Abwasser aus dem Ammoniakabtreiber 7 auf den Ammoniakwascher 2 aufgegeben. Das im Gas noch vorhandene Ammoniak wird dadurch bis auf einen Restgehalt von ca. 0,1 g NH<sub>3</sub> pro 1000 m<sup>3</sup><sub>n</sub> Gas ausgewaschen. Mit diesem Restgehalt gelangt das Gas über die Leitung 5 zu den nachfolgenden, im Fließschema nicht dargestellten Behandlungsstufen. Die im Ammoniakwascher 2 ablaufenden Waschwässer werden im Sumpf desselben gesammelt und aus diesem über die Leitung 6 abgezogen.

Diese ammoniakhaltigen Waschwässer werden über die Leitung 8 auf den Ammoniakabtreiber 7 aufgegeben, in dem das in diesen Wässern enthaltene Ammoniak abgetrieben wird. Der hierfür erforderliche Wasserdampf wird über die Leitung 9 in den Ammoniakabtreiber 7 eingeblasen, bei dem es sich wiederum um eine für diesen Zweck bekannte Konstruktion handeln kann. Die abgetriebenen Ammoniakbrüden werden über die Leitung 10 abgezogen und danach ihrer weiteren Behandlung zugeführt, während gleichzeitig das anfallende Abwasser den Ammoniakabtreiber 7 mit einer Temperatur von ca. 113°C über die Leitung 11 verlässt. Dieses Abwasser muß vor seiner Einleitung in einen Vorfluter einer biologischen Abwasserreinigung unterworfen werden. Über die Pumpe 12 wird daher dieses Abwasser zunächst durch den Wärmeaustauscher 24 und daran anschließend in die im Fließschema nicht dargestellte Abwasserreinigungsanlage gepumpt. Im Wärmeaustauscher 24 erfolgt die für die biologische Abwasserreinigung erforderliche Abkühlung des Abwassers bis auf ca. 25 - 30°C.

✓7 -  
-9 -

24.2.1983  
N 4890/7c

Die für die Freisetzung des gebundenen Ammoniaks erforderliche Natronlauge-Lösung wird über die Leitung 13 auf den Ammoniakabtreiber 7 aufgegeben. Von dem in der Leitung 11 ablaufenden Abwasser wird erfindungsgemäß ein Teilstrom von  $0,5 \text{ m}^3$  pro  $1000 \text{ m}_n^3$  Gas abgezweigt und über die Leitung 14 in den Dosiertank 15 eingeleitet. Das Ventil 16 dient dabei der Einregulierung dieses Teilstromes. Das Abwasser enthält noch ca. 100 mg/l freies Ammoniak, das zunächst neutralisiert werden muß. Hierzu wird aus dem Vorratsbehälter 17 die erforderliche Menge Schwefelsäure über die Leitung 18 in den Dosiertank 15 eingeleitet. Das bei der Neutralisation des freien Ammoniaks gebildete Ammoniumsulfat bleibt in dem Abwasserteilstrom gelöst, der über die Leitung 19 aus dem Dosiertank 15 abgezogen und durch die Pumpe 20 zur Leitung 4 gepumpt wird. Von dort aus erfolgt dann die Wiederaufgabe des Abwasserteilstromes auf den Ammoniakwascher 2. Durch die Leitung 21 kann gegebenenfalls enthartetes Frischwasser auf den Ammoniakwascher 2 aufgegeben werden, falls es aus irgendeinem Grunde zu Störungen in der vorstehend beschriebenen Abwasserrückführung kommt.

Das Fließschema in Fig. 2 unterscheidet sich von dem Fließschema in Fig. 1 im wesentlichen nur dadurch, daß die Zugabe der Natronlauge-Lösung über die Leitung 13 in diesem Falle nicht auf den Kopf des Ammoniakabtreibers 7, sondern auf den Kopf des Ammoniakwaschers 2 erfolgt. Dieser ist in diesem Falle so ausgebildet, daß oberhalb der Eintrittsstelle für die Leitung 4 ein gasdurchlässiger, aber flüssigkeitsundurchlässiger Boden 22 angeordnet ist. Die über die Leitung 13 aufgegebene Natronlauge-Lösung

./. .

~~-8-~~24.2.1983  
N 4890/7c~~-10-~~

reagiert dabei mit dem Gas im Oberteil des Ammoniakwaschers 2 wenigstens teilweise unter Bildung von Natriumsulfid und Natriumcarbonat sowie gegebenenfalls Natriumcyanid. Die sich auf dem Boden 22 ansammelnde alkalische Lösung wird über die Leitung 23 aus dem Ammoniakwäscher 2 abgezogen und auf den Kopf des Ammoniakabtriebers 7 aufgegeben, wo sie der Zersetzung des gebundenen Ammoniaks dient. Im übrigen haben die mit Fig. 1 übereinstimmenden Bezugszeichen die gleiche Bedeutung wie in Fig. 2, so daß sie keiner weiteren Erläuterung bedürfen. Durch die vorstehend beschriebene Einleitung der Natronlauge-Lösung über den Ammoniakwascher 2 wird in diesem eine zusätzliche Auswaschung von sauren Bestandteilen, insbesondere Schwefelwasserstoff, aus dem Gas erreicht.

- Le<sup>er</sup>seite -

- 12 -

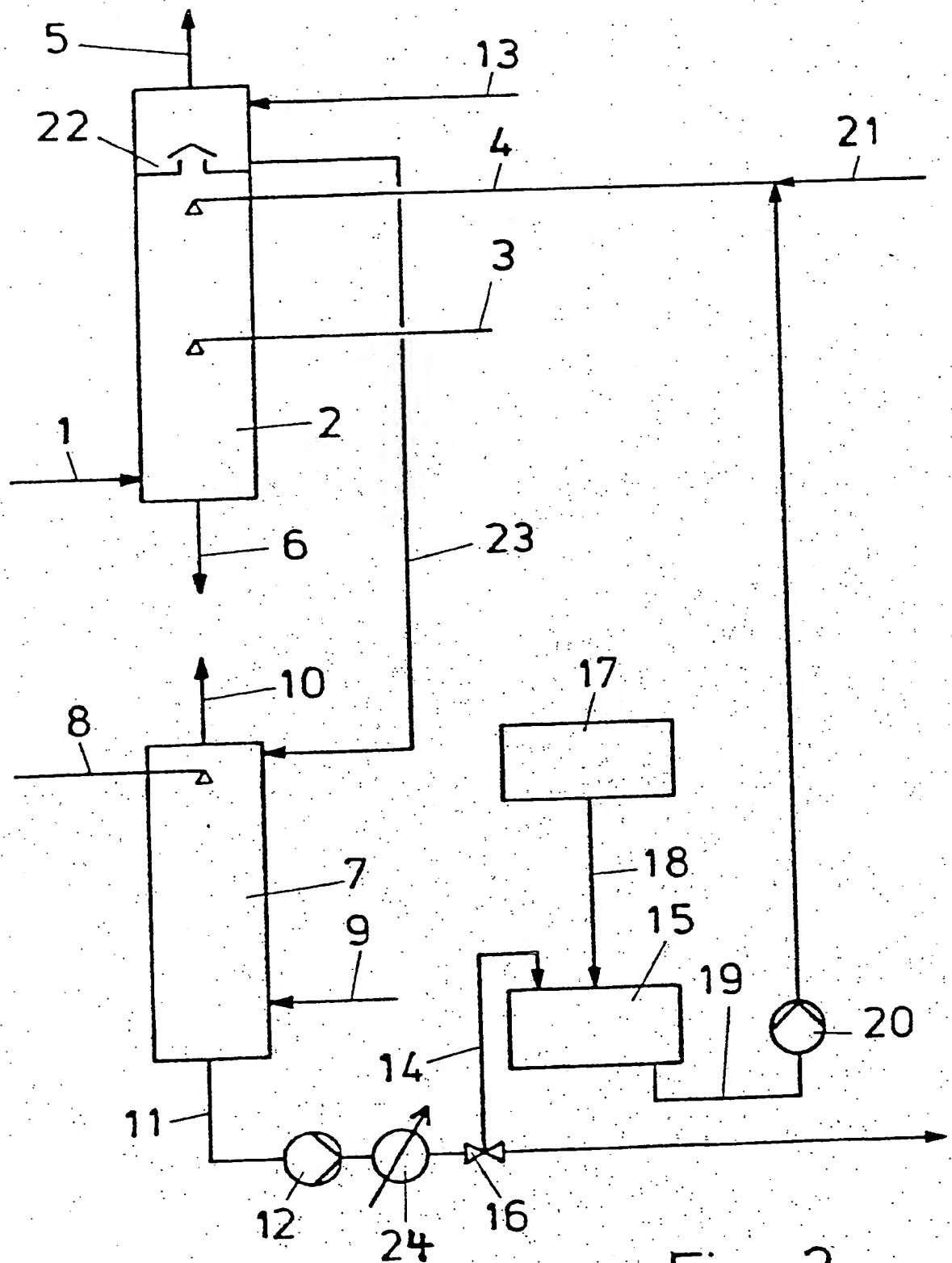


Fig. 2

- 13 -

Nummer:

Int. Cl. 3:

Anmeldetag:

Offenlegungstag:

33 06 664

B 01 D 53/14

25. Februar 1983

30. August 1984

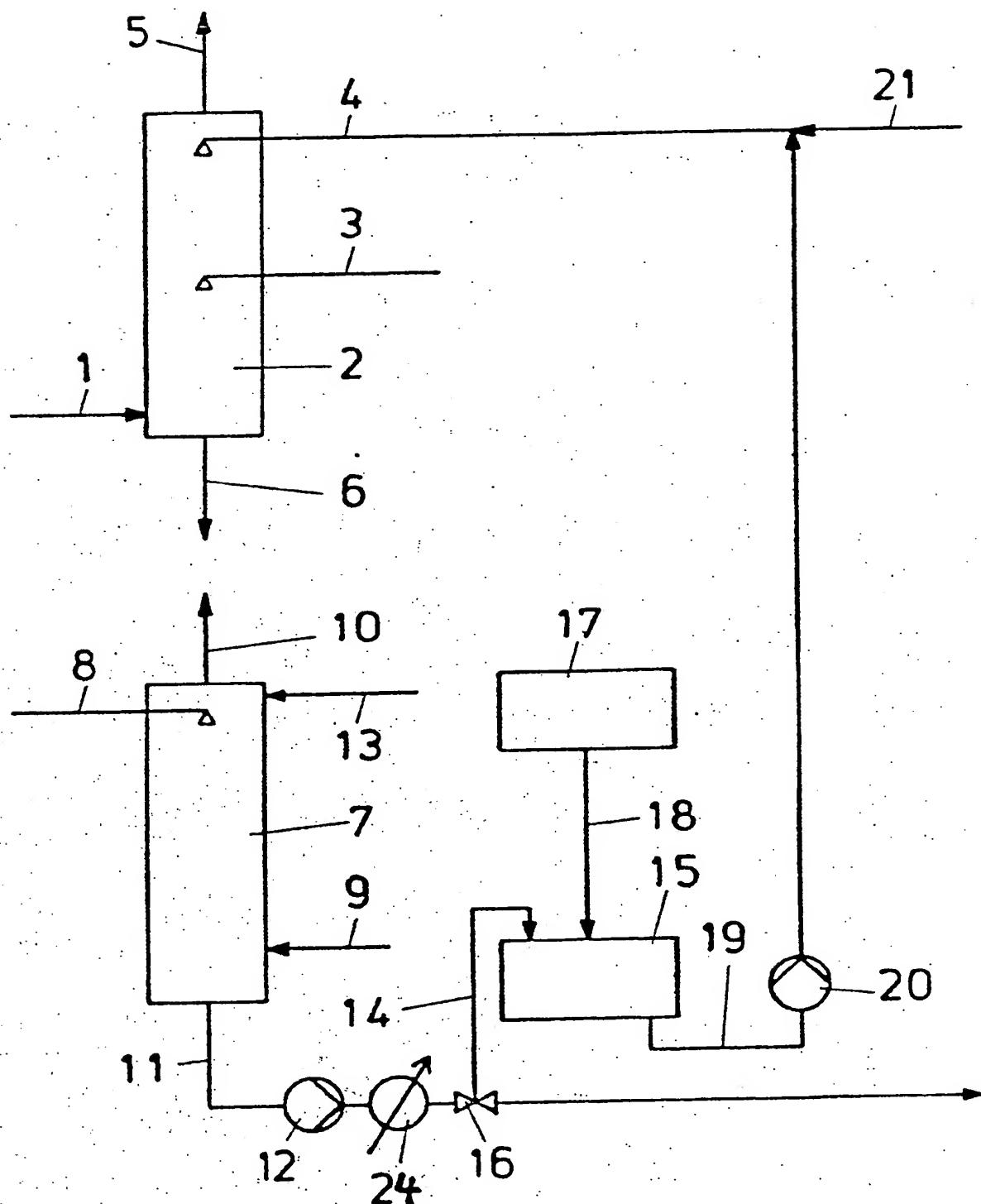


Fig. 1